

На правах рукописи



**БАСКАКОВА МАРИЯ ВИКТОРОВНА**

**РАЗРАБОТКА И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИЭТИЛГИДРОСИЛОКСАНА  
КАК ГИДРОФОБИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ  
ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО МАТЕРИАЛА**

**1.4.10. Коллоидная химия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Белгород – 2024**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

<b>Научный руководитель</b>	<b>Строкова Валерия Валерьевна</b> доктор технических наук, профессор
<b>Официальные оппоненты</b>	<b>Дринберг Андрей Сергеевич</b> доктор технических наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России», профессор кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производства  <b>Королёва Марина Юрьевна</b> доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», исполняющий обязанности заведующего кафедрой наноматериалов и нанотехнологии
<b>Ведущая организация</b>	ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита состоится «19» декабря 2024 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета 24.2.276.01 при ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова». Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 4б, ауд. ГК 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В.Г. Шухова и на сайте: [http://gos\\_att.bstu.ru/dis/Baskakova](http://gos_att.bstu.ru/dis/Baskakova)

Автореферат разослан «18» октября 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор технических наук



В.А. Полуэктова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Повышение гидрофобности различных видов строительных материалов путем поверхностного или объёмного модифицирования их состава полимерными компонентами является одной из основных актуальных задач строительного материаловедения. Тогда как, для коллоидной химии, для понимания сути процесса и прогнозирования результата актуальным является рассмотрение процесса объёмной модификации наполненных систем. Среди множества материалов, используемых для поверхностной обработки, одними из наиболее технологичных являются продукты лакокрасочной промышленности, многообразие которых позволяет расширить спектр решаемых с их помощью задач. При этом одними из наиболее экологичных лакокрасочных материалов (ЛКМ) являются водно-дисперсионные краски (ВДК) на акриловой основе (ВД-АК), объёмная гидрофобизация которых позволит еще более увеличить диапазон их функционального назначения, обеспечив создание покрытий с повышенными водоотталкивающими свойствами.

Среди гидрофобизирующих компонентов выделяют растворы кремнийорганических жидкостей на основе органических растворителей, в частности, полиэтилгидросилоксановые (ПЭГС) смолы, которые просты в применении и высокоэффективны, однако современные общемировые экологические тенденции накладывают определённые ограничения в их применении. Поэтому, одним из способов сохранить эффективность гидрофобизирующего действия без использования вредных веществ и при снижении расхода смолы – является создание на ее основе водной эмульсии.

Таким образом, актуальной задачей является разработка технологии получения полиэтилгидросилоксановой эмульсии, которая выступит в качестве объёмно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионных красок на акриловой основе, для защиты капиллярно-пористых поверхностей в условиях повышенной влажности (на примере различных пород древесины).

Работа выполнялась при финансовой поддержке в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006.

**Степень разработанности темы.** Способ повышения водоотталкивающих свойств поверхностям строительных материалов путем нанесения на них лакокрасочных материалов является одним из наиболее популярных, что обуславливает повышенный интерес к вопросу создания гидрофобизирующих ЛКМ. Несмотря на востребованность применения водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ВД ЛКМ) в практике строительства, как правило, формируемые покрытия гидрофильны и характеризуются относительно низкой прочностью. Обеспечение гидрофобности и повышение физико-механических характеристик покрытий возможно путем модифицирования ВД ЛКМ водными эмульсиями на основе полиэтилгидросилоксановых гидрофобизирующих смол.

Модифицирование наполненных сред ЛКМ водными полисилоксановыми эмульсиями, реализация способа их эмульгирования, а также изучение

их коллоидной устойчивости в составах ВДК входит в сферу научных интересов специалистов в области и коллоидной химии, и химической технологии, и прикладной отрасли химической лакокрасочной промышленности, что свидетельствует о существенной междисциплинарности данного вопроса. С одной стороны, разработке составов и технологий получения коллоидно-устойчивых водных эмульсий полимеров, в том числе с учетом области их применения, посвящено большое количество работ как российских, так и зарубежных ученых. С другой, остаются недостаточно изученными: вопросы влияния рецептурно-технологических параметров получения эмульсии полиэтилгидросилоксанов на ее свойства; методы повышения эмульгируемости ПЭГС за счет увеличения вязкости, введения в состав модифицирующих компонентов и других полифункциональных добавок; кроме того, отсутствует оценка изменения коллоидно-химических свойств самого лакокрасочного материала, модифицированного эмульсией ПЭГС и физико-механических показателей покрытия, образованного на его основе.

**Цель работы.** Разработка и изучение коллоидно-химических свойств водной эмульсии полиэтилгидросилоксана как функциональной добавки для водно-дисперсионной краски на акриловой основе, обеспечивающей повышение гидрофобности покрытий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение влияния состава низковязкой полисилоксановой смолы различных производителей на ее эмульгирующую способность;
- повышение эмульгирующей способности ПЭГС, путем загущения высокодисперсной нанокремнеземной добавкой (аэросилом), для оптимизации рецептурно-технологического процесса;
- подбор этапов подготовки компонентов гидрофобизирующей эмульсии для высокоскоростного эмульгирования наполненного ПЭГС, с целью выявления оптимального рецептурно-технологического режима эмульгирования методом температурной инверсии фаз;
- установление степени влияния модифицирующей добавки диальдегидов и коалесцирующей добавки многоатомных спиртов на коллоидно-химические и гидрофобизирующие свойства водной эмульсии полиэтилгидросилоксана;
- разработка состава ВДК на акриловой основе, модифицированного водной эмульсией ПЭГС, как гидрофобизирующей добавки и исследование влияния компонентного состава эмульсии на структурообразование и свойства лакокрасочного покрытия, формируемого на капиллярно-пористой поверхности строительного материала (древесина).

**Научная новизна работы.** Разработан способ получения гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана для модифицирования водно-дисперсионной краски, заключающийся в следующей последовательности и параметрах высокоскоростного эмульгирования: предварительное получение водного раствора поливинилового спирта (ПВС) (смешивание:  $\vartheta=300$  об/мин,  $t=65-70$  °С,  $\tau=40$  мин) и его модифицирование глутаровым альдеги-

дом ( $\vartheta=300$  об/мин,  $t=20-24$  °С,  $\tau=5$  мин); смешивание под вакуумом высокодисперсной нанокремнеземной добавки (аэросила) с полиэтилгидросилоксановой смолой для ее загущения ( $p=300-350$  мм рт. ст.,  $\vartheta=1500$  об/мин,  $t=110$  °С,  $\tau=20$  мин); смешивание наполненного ПЭГС модифицированным водным раствором поливинилового спирта (эмульгирование:  $\vartheta=10$  тыс. об/мин,  $t=25$  °С,  $\tau=70-80$  мин); добавление в остывшую эмульсию коалесцента – этиленгликоля ( $\vartheta=300$  об/мин,  $t=20-24$  °С,  $\tau=5$  мин).

Определены условия получения эмульгатора гидрофобизирующей полиэтилгидросилоксановой смолы, основанные на принципе ацеталирования поливинилового спирта, заключающемся во введении на стадии его растворения в воде диальдегидов в низких (для шивки ПВС) концентрациях. Показано, что за счет пространственных факторов (кратность цепи) и взаимодействия с гидроксильными группами ПВС, без аморфизации последнего, глутаровый альдегид улучшает эмульгирующую способность ПВС при введении в количестве 0,2–0,3 масс.%. В результате угол смачивания покрытия (водой), образованного эмульсией ПЭГС, достигает 102°.

Предложен критерий выбора температурного режима эмульгирования методом инверсии фаз полиэтилгидросилоксана, содержащего флокулированный в матрице аэросил, находящийся в виде устойчивого кластера за счет адгезивно-когезионных взаимодействий матрицы и наполнителя, имеющих химическое сродство (Si). Критерий выбора обоснован оценкой критической концентрации ПЭГС, определяемой по средствам дифференцирования уравнения эмпирической зависимости пластической вязкости от температуры и концентрации аэросила. Уменьшение температуры эмульгирования ниже расчетной по этому показателю при заданной концентрации аэросила позволяет получать монодисперсные однородные и стабильные микроэмульсии ПЭГС с использованием в качестве эмульгатора модифицированного водорастворимого полимера – поливинилового спирта. Это позволяет для каждой концентрации определять границу температур, ниже которой аэросил проявляет седиментационную устойчивость в среде ПЭГС.

Проведена адаптация метода инверсии фаз для получения гидрофобизирующей водной эмульсии на основе полиэтилгидросилоксана, заключающаяся в предварительном загущении ПЭГС наноразмерным кремнеземным наполнителем (аэросилом). Установленная критическая концентрация аэросила (0,5 масс.%) в составе наполненного ПЭГС, позволяет провести инверсию фаз, а снижение температурного режима эмульгирования с 45 до 25 °С обеспечивает стабильность дисперсной фазы эмульсии ПЭГС без отделения и выпадения нанокремнезема в осадок, с сохранением однородной структуры и уменьшением размера капли до 1 мкм за счет синергизиса межфазного слоя.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено решение научной задачи по повышению гидрофобности покрытий из ВДК на акриловой основе путем использования модифицированной коллоидно-устойчивой водной эмульсии смолы ПЭГС как объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки

в составе краски. Предложен механизм структурообразования гидрофобного лакокрасочного покрытия из ВДК, модифицированной водной эмульсией ПЭГС, на капиллярно-пористой поверхности строительного материала, на примере древесины различной породы.

Разработаны состав и технология получения водной эмульсии полиэтилгидросилоксана, выполняющей роль объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки для повышения водоотталкивающих свойств покрытия из водно-дисперсионного лакокрасочного материала на акриловой основе. Эмульсия включает: дисперсную фазу – наполненный полиэтилгидросилоксан – 60,43 масс.%; дисперсионную среду – дистиллированная вода – 34,73 масс.%; эмульгатор дисперсной фазы – поливиниловый спирт – 4,74 масс.%; модификатор ПВС – глутаровый альдегид – 0,10 масс.%; коалесцент – этиленгликоль 15 масс.% от массы эмульсии.

Предложена модель структурообразования лакокрасочного покрытия гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС как объемно-модифицирующей добавки ВДК на акриловой основе, заключающаяся в многоэтапном преобразовании полифункционального компонента разработанной гидрофобизирующей добавки с формированием гидрофобной пленки с развитой структурой: при нанесении модифицированной ВДК на поверхность капиллярно-пористого материала происходит испарение воды, сопровождающееся сближением и диффундированием частиц акрилового сополимера; медленное испарение этиленгликоля, сопровождающееся диффундированием капель ПЭГС в межчастичном пространстве лакокрасочного слоя; последующая избирательная коалесценция дисперсной фазы на поверхности полимерного слоя с образованием гидрофобной пленки. Таким образом, путем введения в состав акриловой ВДК (ОКП 70–80 %) гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС в диапазоне 5–5,5 масс.% совместно с дополнительным введением полифункционального компонента этиленгликоля (4,5–5,5 масс.%) позволяет получить гидрофобное покрытие со значением угла смачивания вплоть до 100°.

**Методология и методы исследования.** Методологической основой работы являлись результаты фундаментальных и прикладных исследований отечественных и зарубежных ученых в области коллоидной химии полимеров и лакокрасочных материалов. Методология работы построена на принципах стабилизации многокомпонентных коллоидных систем (эмульсий), их коалесценции и формировании на их основе гидрофобных покрытий. Исследования эмульсии проводили в соответствии с традиционными методиками оценки размера капель, структурных особенностей, вязкости и срока жизни. Разработанный состав ВД-АК, модифицированной водной эмульсией ПЭГС, оценивали на соответствие требованиям ГОСТ Р 52020-2003.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

– обоснование и экспериментальное подтверждение возможности повышения гидрофобности покрытий из ВД-АК путем использования модифицированной коллоидно-устойчивой водной эмульсии полиэтилгидросилоксановой смолы как объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки в

составе краски;

- условия повышения эмульгирующей способности полисилоксановых смол на основе полиэтилгидросилоксана;

- характер влияния полифункциональной модифицирующей добавки альдегидной группы и коалесцирующей добавки гидроксильной группы на повышение как коллоидной устойчивости эмульсии ПЭГС, так и гидрофобности покрытия на основе модифицированной ВД-АК;

- критерий выбора температурного режима эмульгирования методом инверсии фаз ПЭГС; адаптация метода инверсии фаз для получения гидрофобизирующей водной эмульсии на основе полиэтилгидросилоксана;

- состав, технология получения и коллоидно-химические свойства водной эмульсии ПЭГС;

- способ использования эмульсии ПЭГС в качестве гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионной акриловой краски.

**Степень достоверности полученных результатов** обеспечена выполнением необходимого спектра исследований с учетом требований нормативной документации и с применением сертифицированного и поверенного оборудования. Полученные теоретические решения и экспериментальные данные не противоречат общепризнанным фактам и согласуются с работами других авторов, специализирующихся в данной области исследования.

**Апробация результатов работы.** Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских (национальных) конференциях и форумах: «Наукоемкие технологии и инновации» (Белгород, 2014); «Природоподобные технологии строительных композитов для защиты среды обитания человека» (Белгород, 2019); «Инженерные задачи: проблемы и пути решения» (Архангельск, 2019); «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшkinские чтения-2020)» (Сыктывкар, 2020); «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2020, 2024); «Углекислотная и экология Кузбасса» (Кемерово, 2022); «Современные тренды в строительстве: проблемы и пути их решения» (Кыргызстан, 2023); «Перспективные материалы и передовые производственные технологии» (Воронеж, 2023); «XXX Каргинские чтения» (Тверь, 2024); «Интеграционные процессы в научно-техническом и образовательном пространстве» (Бишкек, 2024); «Промышленные покрытия. Актуальные технические решения» (Новосибирск, 2024).

**Внедрение результатов исследований.** С целью внедрения результатов работы разработан технологический регламент на производство как водной эмульсии ПЭГС, так и водно-дисперсионного лакокрасочного материала, модифицированного данной эмульсией. Выпуск опытных партий эмульсии и ВДК модифицированной эмульсией ПЭГС осуществлен на предприятии ООО Завод «Краски КВИЛ» (г. Белгород).

Теоретические и экспериментальные результаты исследований используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению «Хи-

мическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и магистров по направлению «Наноматериалы».

**Публикации.** Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 16 научных публикациях, в том числе 5 статей в журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз, рекомендованных ВАК РФ.

**Личный вклад.** Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС на водной основе. Проведен комплекс экспериментальных работ по изучению коллоидно-химических свойств как исходных компонентов, так и эмульсии на их основе, а также физико-химических свойств покрытий ВД-АК. Разработаны составы и технологии получения как эмульсии ПЭГС, так и ВД-АК объемно-модифицированной гидрофобизирующей добавкой.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, основной части (четырёх глав), заключения, списка литературы, приложений. Результаты изложены на 175 страницах машинописного текста, включающего 24 таблицы, 45 рисунков, список литературы из 102 источников, 7 приложений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Водно-дисперсионные лакокрасочные материалы не содержат органических растворителей, что обуславливает их экологичность; образуемое на их основе покрытие имеет высокую адгезию практически ко всем основаниям и обладает высокими эксплуатационными характеристиками, однако является гидрофильным. Следовательно, повышение гидрофобности ВД ЛКМ, позволит повысить долговечность покрытий и расширить области их применения.

С точки зрения использования в качестве гидрофобизирующих добавок в составе ВД-АК эффективными могли бы являться кремнийорганические смолы, в частности, ПЭГС, однако, его прямое введение, как гидрофобизирующего компонента в ВДК, приведет к потере устойчивости последней, образованию коагулюма, расслоению, снижению скорости высыхания, а также отрицательно влиять на внешний вид покрытия. Решением данной проблемы может стать введение ПЭГС в виде водной эмульсии.

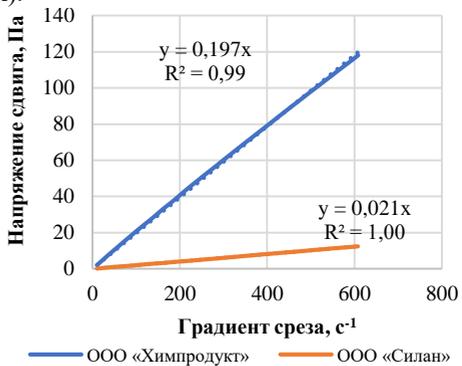
Однако, в этом случае появляются определенные сложности, связанные с сохранением высокой гидрофобности ПЭГС и отсутствие критериев выбора температурного режима эмульгирования. Это может быть решено путем загущения ПЭГС высокодисперсными порошкообразными добавками на основе нанокремнезема (аэросила). Как следствие, необходим подбор критической концентрации аэросила и температуры эмульгирования для формирования стабильно-устойчивой стерической оболочки капли эмульсии. Также, для уже наполненного ПЭГС, существует сложность в процессе инверсии фаз. Решением может являться введение модифицирующей добавки диальдегидов – глутарового альдегида, и коалесцирующей добавки многоатомных спиртов – этиленгликоля. Сопутствующим эффектом от введения в качестве

коалесцента добавки этиленгликоля в состав эмульсии будет являться повышение морозостойкости модифицированной с ее помощью ВД-АК. Все это и явилось *рабочей гипотезой* данного исследования.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы и получения гидрофобизирующей водной эмульсии на основе полисилоксановой смолы, модифицирующей состав водно-дисперсионной краски, использовались следующие сырьевые компоненты: дисперсионная среда – дистиллированная вода ГОСТ Р 58144-2018, дисперсная фаза – кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94 ГОСТ 10834-76 «Жидкость гидрофобизирующая 136-41. Технические условия» (ООО «Химпродукт» и ООО «Силан», Россия), эмульгирующий компонент – поливиниловый спирт марки SUNDY PVA 088-05 (SINOPEC SICHUAN VINYLON WORKS, Китай), модификатор ПВС и агента ацеталирования ВДК – 50 % водный раствор глутарового альдегида ТУ 2386-002-20750507-93 (ООО «Русский химик», Россия), а также коалесцент – этиленгликоль, ГОСТ 19710-83 (Дмитриевский Химический Завод, Россия).

**Анализ коллоидно-химических свойств гидрофобизирующих смол.** Сравнительный анализ полиэтилгидросилоксана двух производителей показал идентичность значений угла смачивания полимерной пленки, образованной после полного высыхания смолы (101°). Анализ химической идентичности показал уширение области 1020–1080 см<sup>-1</sup> валентных колебаний Si-O-Si кремнийорганической смолы производства ООО «Химпродукт». Значение показателя динамической вязкости для продукта данного производителя, равное  $\eta=197$  мПа·с, в 9 раз превышает аналогичное значение, зафиксированное для полиэтилгидросилоксана ООО «Силан» (рис. 1).

Указанные выше отличия свидетельствуют о более высокой молекулярной массе полиэтилгидросилоксана производства ООО «Химпродукт». Изучение перечисленных параметров позволило установить основные отличительные характеристики смол разных производителей, указывающие на различие молекулярной массы, которая будет оказывать влияние на эмульгирующую способность полиэтилгидросилоксана и, как следствие, рецептурно-технологические параметры получения гидрофобизирующих водных эмульсий, предназначенных для обработки поверхности различных строительных материалов. Таким образом, полиэтилгидросилоксан производства ООО «Химпродукт» является более предпочтительным для использования в качестве компонента при получении гидрофобизирующей водной эмульсии.



**Рисунок 1** – Зависимость напряжения сдвига от градиента среза кремнийорганических жидкостей различных производителей

**Модифицирование ПВС, как эмульгатора водной эмульсии ПЭГС.** Одним из способов модифицирования поливинилового спирта является воздействие на него альдегидов в кислой среде ПЭГС с возможным образованием поливинилацеталей, что, несомненно, изменит как эмульгирующую способность кремнийорганической смолы, так и повлияет на скорость и ход коалесценции капель эмульсии. Поэтому данное исследование необходимо было проводить комплексно, со всесторонним изучением воздействия как сшивающих ПВС альдегидов, так и пластифицирующих ПВС многоатомных спиртов (табл. 1). Верхний предел концентрации введения выбирался из расчета максимально допустимого, не вызывающего видимого расслоения эмульсии.

**Таблица 1** – Вид и количество модификаторов и коалесцентов в составе эмульгатора ПВС

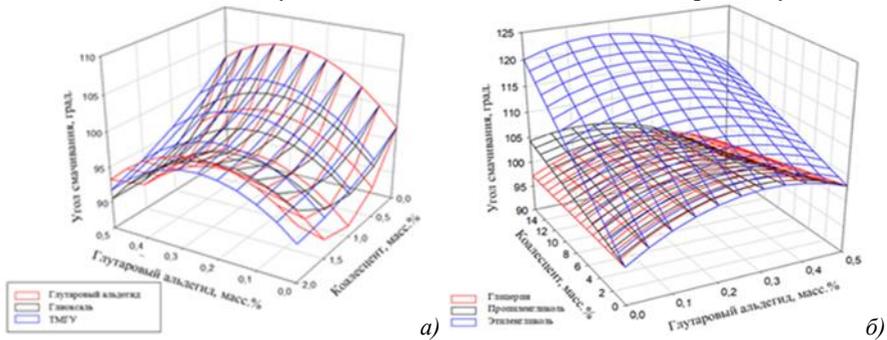
Модификаторы эмульгатора, масс. %											
Глиоксаль				Глутаровый альдегид				ТМГУ			
5		10		0,2		0,5		5		10	
Коалесценты эмульсии, масс. %											
Агенты ацеталирования ПВС						Пластификаторы ПВС					
Глиоксаль		Глутаровый альдегид		ТМГУ		Этиленгликоль		Пропиленгликоль		Глицерин	
0,5	2	0,5	2	0,5	2	8	15	8	15	8	15

Сравнительный анализ сшивающих агентов, таких, как: участвующий в ацеталировании ПВС глиоксаль, глутаровый альдегид и встраивающийся в полимерную цепь ПВС тетраметилолгликолурил (ТМГУ), показал их слабое коалесцирующее действие. Локализуясь на границе раздела фаз «полиэтилгидросилоксан – вода» молекулы ПВС находятся в сильно уплотненном, этакристаллизованном виде. Выявлено, что характерное для них слабое реакционное взаимодействие с макромолекулами ПВС в нормальных условиях не обеспечивает разуплотнения сольватных оболочек, стабилизирующих капли эмульсии, в результате чего высыхание таких эмульсий не приводит к образованию однородных пленок из ПЭГС. Небольшой рост (10–15 %) угла смачивания отмечен (рис. 2 а) только при увеличении содержания глиоксаля и глутарового альдегида в эмульсии, стабилизированной модифицированным ТМГУ поливиниловым спиртом, что можно объяснить хорошей сшивающей способностью диальдегидов, что в результате создает водонерастворимую пленку на поверхности материалов, пропитанную гидрофобизирующей смолой.

При этом введение ТМГУ в ПВС в качестве модификатора во всем диапазоне концентраций не привело к каким-либо значимым изменениям в гидрофобности получаемой пленки, из чего следует, что действующий по механизму встраивания в цепь ТМГУ не оказывает влияние на эмульгирующие свойства ПВС в данной системе. Напротив, глиоксаль и глутаровый альдегид показали значительное модифицирующее на ПВС действие.

Введение глиоксаля вплоть до 10 масс.% увеличивает угол смачивания до 106°, эффективно сшивая молекулы ПВС в процессе эмульгирования. Однако

пластифицировать такую систему удалось только при помощи этиленгликоля, являющегося, по сути, самым сильным коалесцентом среди изученных.

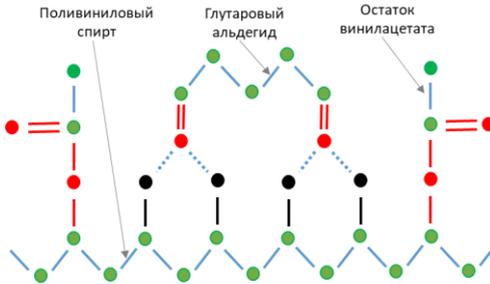


**Рисунок 2** – Изменение угла смачивания эмульсии с ПВС, модифицированным глутаровым альдегидом:

*а* – в зависимости от количества агента ацеталирования ПВС как коалесцента;

*б* – в зависимости от количества пластификатора ПВС как коалесцента

Пропиленгликоль, ожидаемо, оказался заметно слабым пластификатором за счет большей длины алифатической цепи. Глицерин и вовсе не оказал заметного влияния на угол смачивания получающихся покрытий. Наиболее эффективным модификатором можно считать глутаровый альдегид, который при 0,2–0,3 масс.% введении, совместно действуя с коалесцентом этиленгликолем, позволяют достичь синергетического эффекта и роста угла смачивания вплоть до 125° (рис. 2 б).



**Рисунок 3** – Структурообразование макромолекул ПВС совместно с глутаровым альдегидом: — — валентная связь; ... — ван-дер-ваальсовая связь; ● — атом углерода; ● — атом кислорода; ● — гидроксильная группа

и ослаблению его стерической функции при стабилизации капель ПЭГС.

**Изучение технологических особенностей повышения эмульгирующей способности ПЭГС.** Изменение пластических свойств ПВС под действием агента ацеталирования непосредственно формирует его способность к эмульгированию ПЭГС. Использование технологии температурной инверсии фаз

Встраиваясь в межмолекулярное пространство ПВС (рис. 3), и, взаимодействуя с его гидроксильными группами с предположительным образованием ацеталей, глутаровый альдегид создает необходимую гетерогенность между плотно упаковываемыми цепочками ПВС, но при этом не настолько сильную, которая могла бы привести к аморфизации ПВС

для получения монодисперсных микроэмульсий предполагает пластификацию эмульгатора и исходной дисперсионной среды при нагреве до некоторого оптимума.

Для изучения технологических особенностей получения эмульсии на основе модифицированного ПВС были приготовлены 3 состава эмульсии при различной температуре термостатирования: 20, 40 и 60 °С. В предварительно прогретую до требуемой температуры полисилоксановую смолу ПЭГС, взятую в количестве 120 г, постепенно с постоянной скоростью 150 мл/ч вливали 12 масс.% раствор ПВС, модифицированный глутаровым альдегидом (0,25 масс.%), при скорости эмульгирования 10 тыс.об/мин. вплоть до видимой инверсии фаз. Полученные эмульсии с различным содержанием ПЭГС (табл. 2) были исследованы методом ротационной вискозиметрии на предмет отклонения от линейного ньютоновского закона как при повышении градиента среза (прямой ход), так и при его снижении (обратный ход).

Модифицированный ПВС формирует на поверхности капель эмульсии твердые плотные оболочки, неразрушающиеся даже при высокой скорости сдвига (до 400 с<sup>-1</sup>). Повышение температуры приводит к уменьшению эмульгирующей способности модифицированного ПВС, что говорит о необходимости интенсивного охлаждения при эмульгировании ПЭГС. Понижение температуры эмульгирования, в свою очередь, может значительно увеличить вязкость эмульгируемого ПЭГС.

**Таблица 2** – Составы эмульсий ПЭГС, полученных с использованием модифицированного ПВС

		Температура эмульгирования, °С		
		20	40	60
Компоненты эмульсии, масс.%	ПЭГС	44,09	41,81	35,20
	Глутаровый альдегид	0,17	0,17	0,19
	ПВС	6,69	6,96	7,75
	Вода	49,05	51,05	56,85

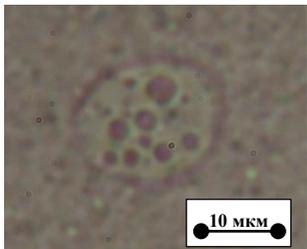
Для дополнительного загущения ПЭГС было решено ввести в него добавку-загуститель в виде аморфного кремнезема – аэросила. В связи с интенсивным образованием везикул – двойных структур (рис. 4), стабилизирующихся твердыми частицами аэросила, был использован следующий метод смешивания аэросила со смолой: ПЭГС в течение 2–2,5 ч нагревался до 110 °С, затем малыми порциями подавалось необходимое количество аэросила и смесь перемешивалась в течение 15 мин при атмосферном давлении. После этого в смесителе создавали давление 300–350 мм рт. ст. и продолжали смешивание со скоростью 1500 об/мин еще 20 мин. Затем мешалку останавливали, выдерживали смесь 2 ч и отбирали пробу для определения вязкости. Концентрацию аэросила изменяли с шагом 0,1 % в промежутке от 0,5 до 0,8 % и испытывали в диапазоне температур от 20 до 90 °С с шагом в 10 °С (рис. 5).

Поскольку ни тиксотропии, ни петли гистерезиса при прямом и обратном ходе ротационного вискозиметра не было отмечено ни в одном из составов,

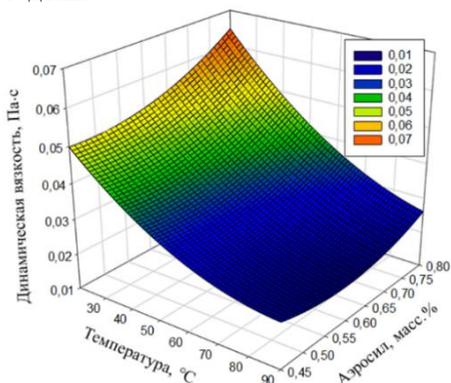
объяснить параболический закон образованием пространственной сетки «ПЭГС–SiO<sub>2</sub>» не представляется логичным. При этом полученные данные с высокой степенью достоверности ( $R^2=0,98$ ) аппроксимируются уравнением квадратичной функции (1):

$$\eta = 0,6634 - 0,003442 \times T + 000005 \times T^2 + 0,145 \times A^2 - 0,000473 \times T \times A$$

где  $\eta$  – вязкость наполненного аэросилом ПЭГС;  $T$  – температура, °С;  $A$  – концентрация аэросила, масс. доли.



**Рисунок 4** – Везикулярная структура эмульсии с аэросилом, диспергированым в ПЭГС (оптический просвечивающий микроскоп ПОЛАМ Р-312)



**Рисунок 5** – Изменение динамической вязкости ПЭГС при введении аэросила и повышении температуры

Здесь видно взаимодействие факторов  $T$  и  $A$ , тем самым, можно отметить, что критические точки растворения аэросила в ПЭГС зависят от температуры. Численно определить их можно, продифференцировав функцию вязкости (1) от концентрации аэросила  $A$ :

$$d(\eta) / d(A) = 0,29 \times A - 0,000473 \times T$$

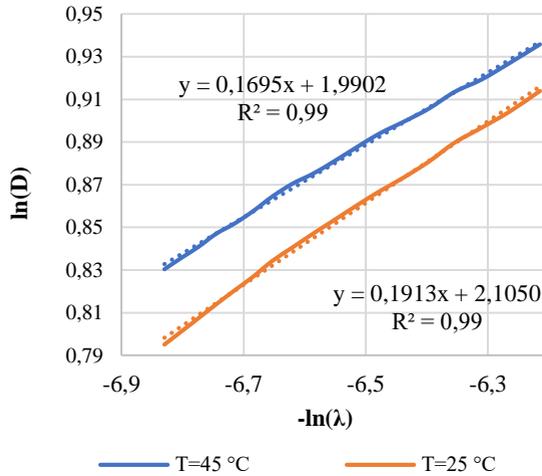
Функция экстремума тогда будет равна:

$$A = 0,001631 \times T$$

Данная критическая концентрация аэросила показывает точку, после которой происходит резкое повышение вязкости вследствие не только увеличения размера частиц, но и связанное с энергией трения и перекрытия их межфазных слоев. Получение эмульсии из ПЭГС с аэросилом в концентрациях и температурах ниже критической позволило бы оценить влияние наполнения ПЭГС на температуру эмульгирования и свойства эмульсии, исключив при этом лишние возможные межмолекулярные взаимодействия. Для этого были приготовлены 2 состава с минимальной концентрацией аэросила 0,5 % при которой можно оценить влияние температуры эмульгирования: выше (45 °С) и ниже (25 °С) критической.

При введении в состав ПЭГС аэросила изменение температуры приводит к значительному смещению точки инверсии фаз. Введение в ПЭГС, наполненный 0,5 % аэросила, водного раствора ПВС, модифицированного глутаровым альдегидом, при более низкой температуре термостатирования – 25 °С, приводит к инверсии при 35 % содержании воды, против 44 % – при 45 °С (табл. 3).

Это может свидетельствовать как об уменьшении размера капле эмульсии, так и сжатию межфазного слоя, что можно оценить методом оптической спектрофотометрии, согласно выводу, из двух оптических законов (Бугера-Ламберта-Бера и Рэля). Поскольку угловой коэффициент  $n$  уравнения регрессии (рис. 6) можно использовать для определения размера частиц, сравнивая между собой значения  $n$  эмульсий, полученных при разных температурах, можно отметить малую разницу значений ( $\approx 10\%$ ) между собой. Однако, даже минимальная разница в значениях углового коэффициента  $n$  может значительно сказываться на среднем размере частиц, что подтверждается микроструктурой (рис. 7).



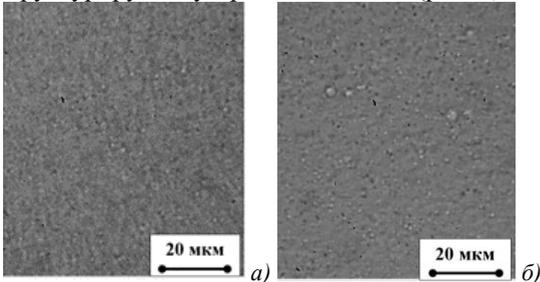
**Рисунок 6** – Зависимости оптической плотности эмульсии ( $D$ ) от длины волны пропускаемого света ( $\lambda$ ) при различных температурах эмульгирования в логарифмических координатах

**Таблица 3** – Составы эмульсий ПЭГС, наполненного 0,5 %-ами аэросила, полученных с использованием модифицированного ПВС при различных температурах эмульгирования

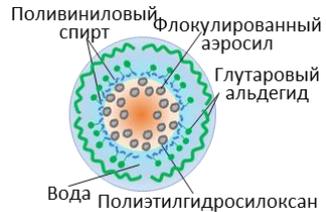
Компоненты эмульсии, масс. %	Температура эмульгирования, $^{\circ}\text{C}$	25	45
	ПЭГС (+0,5 % аэросила)		60,43
Глутаровый альдегид		0,10	0,12
ПВС		4,74	5,94
Вода		34,73	43,59

Таким образом, оценка критической концентрации аэросила в составе полиэтилгидросилоксана с помощью дифференцирования эмпирической зависимости динамической вязкости от температуры и концентрации позволяет определить оптимальную степень наполнения ПЭГС и температурный режим его эмульгирования методом инверсии фаз. Для каждой концентрации можно определить границу температур, ниже которой аэросил существует в ПЭГС стабильно, не выпадая в осадок. Напротив, аэросил вносит дополнительное, стабилизирующее действие. Такой эффект, согласно правилу Банкрофта, может быть объяснен только приповерхностным положением флоку-

лированного аэросила в ПЭГС, в результате чего последний действует в качестве некоего со-стабилизатора. Даже небольшое его введение (0,5 % от массы ПЭГС) в рациональном температурном режиме позволяет значительно понизить количество воды в системе. В результате инверсии фаз эмульсия представляет собой каплю: в ядре – полиэтилгидросилоксан с аэросилом, смещенным ближе к границе раздела фаз, а вокруг него стерическая оболочка – поливиниловый спирт, межслойное пространство которого дополнительно структурирует глутаровый альдегид (рис. 8).



**Рисунок 7** – Изменение структуры эмульсий ПЭГС, наполненных 0,5 % аэросила, полученных с использованием модифицированного ПВС при: а – 25 °С; б – 45 °С

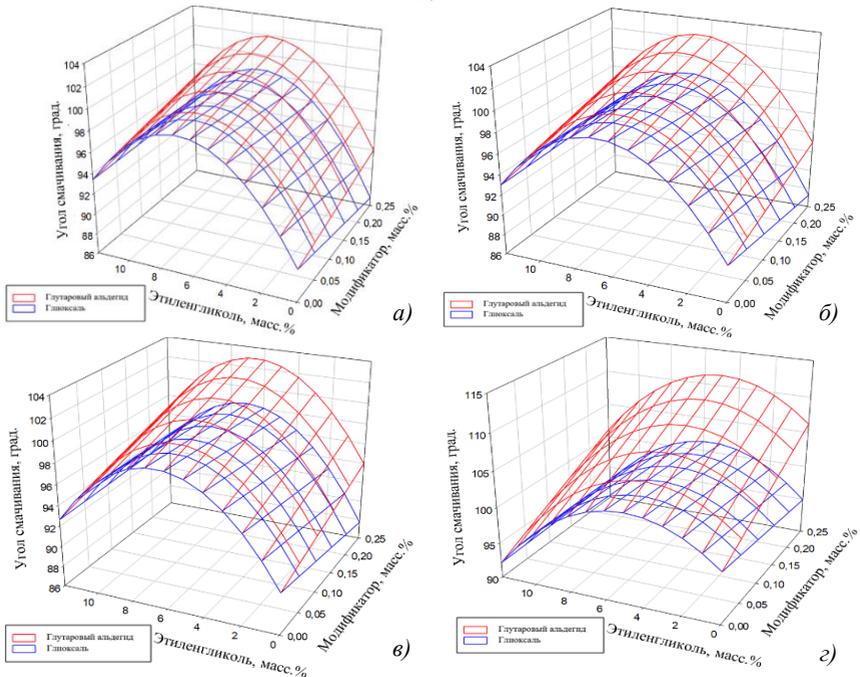


**Рисунок 8** – Строение капли полученной эмульсии

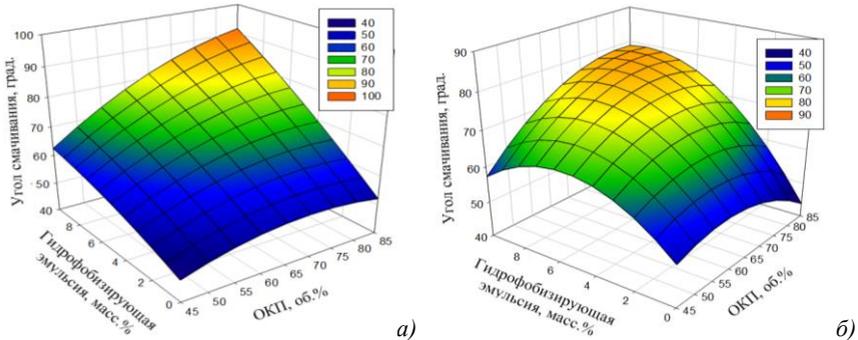
**Изучение взаимодействия разработанной эмульсии ПЭГС с поверхностью капиллярно-пористой подложки**, имеющей собственный рельеф, влажность и пр. показал следующее. В результате обработки эмульсиями, модифицированными глутаровым альдегидом и глиоксалем, древесины четырех разных пород (сосна, ясень, бук, дуб), были получены схожие со стеклом результаты угла смачивания, подтверждающие эффективность глутарового альдегида, как модификатора ПВС, при коалесцирующем действии этиленгликоля (рис. 9).

На следующем этапе была **изучена эффективность использования эмульсии ПЭГС в качестве гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионной краски на основе акриловой дисперсии**. Ввиду высокой пигментной емкости с помощью акриловой дисперсии можно увеличивать ОКП (объемная концентрация пигментов) ВДК без критического снижения ее физико-механических свойств, но при этом с повышением рельефности лакокрасочного покрытия, образованного после высыхания краски.

Таким образом, при оценке угла смачивания разнополярными тестовыми жидкостями (водой и дийодметаном) покрытия, образованного после полного высыхания модифицированной эмульсией ПЭГС акриловой ВДК, наблюдается (рис. 10): при испытаниях на смачивание водой – усиление действия добавки эмульсии при любом росте ОКП; при смачивании дийодметаном, наоборот, можно отметить критический излом кривых при более низких концентрациях гидрофобизатора (6–8 масс.%) и ОКП (70–80 %).

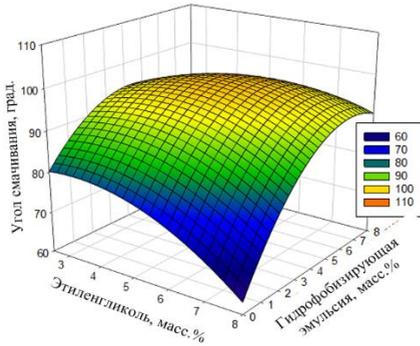


**Рисунок 9** – Зависимость угла смачивания от концентрации этиленгликоля и вида модификатора в эмульсии, нанесенной на древесину различных пород: *а* – сосна; *б* – ясень; *в* – бук; *г* – дуб



**Рисунок 10** – Зависимость угла смачивания покрытий из ВДК с различным уровнем ОКП и количеством гидрофобизирующей эмульсии при смачивании: *а* – водой, *б* – диодметаном

ВДК с такой степенью наполнения была модифицирована этиленгликолем (4,5–5,5 масс.%) с целью улучшения коалесценции капель ПЭГС, и понижения температуры замерзания. Конечные составы наносились и испытывались на деревянных подложках из сосны (рис. 11).



**Рисунок 11** – Зависимость угла смачивания покрытий из ВДК от количества введенной гидрофобизирующей эмульсии и этиленгликоля в состав ВД ЛКМ

ательной коалесценции дисперсных фаз, а именно: по мере испарения воды, частицы ВДК сближаются и агломерируют за счет дальнедействующих вандер-ваальсовых взаимодействий, которые при дальнейшем высыхании агрегируют с разрушением адсорбционно-гидратных оболочек дисперсных частиц, и, поскольку испарение этиленгликоля происходит намного позже воды, капли ПЭГС успевают диффундировать в межграничном пространстве на поверхность и там уже коалесцируют с образованием гидрофобной пленки.

Сравнительная оценка результатов испытаний ВД-АК с гидрофобизирующей эмульсией ПЭГС и краски марки ВД-АК-111 (выпускаемой по ГОСТ 28196-89) показала соответствие разработанного состава требованиям нормативной документации (ГОСТ Р 52020-2003) (табл. 4).

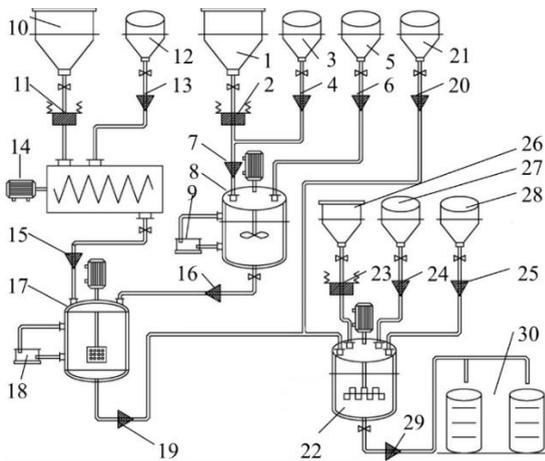
**Таблица 4** – Сравнение характеристик ВД-АК объемно-модифицированной гидрофобизирующей эмульсией ПЭГС с ВД-АК-111

Наименование показателя	Требования ГОСТ Р 52020-2003	ВД-АК-111 по ГОСТ 28196-89	ВД-АК с эмульсией ПЭГС
Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20±0,5) °С, с	>14	>80	<b>100</b>
Массовая доля нелетучих веществ, %	>50	56–62	<b>60</b>
рН краски	6,5–9,5	>8,5	<b>8,8</b>
Степень перетира, мкм	<70	<40	<b>5</b>
Укрывистость высушенной пленки, г/м <sup>2</sup>	–	<140	<b>84,5</b>
Время высыхания до степени 3 при температуре (20±0,5) °С, м	<60	<60	<b>55</b>
Стойкость покрытия к статическому воздействию воды при температуре (20±0,5) °С, ч	>12	>12	<b>&gt;12</b>
Смываемость пленки, г/м <sup>2</sup>	3,5	–	<b>3,4</b>

Введение в состав ВДК с ОКП 70–80 % гидрофобизирующей эмульсии в диапазоне 5–5,5 масс.% при коалесцирующем действии этиленгликоля позволяет получить гидрофобное покрытие со значением угла смачивания вплоть до 100°, сопоставимым со значением угла при нанесении покрытия из чистой водной эмульсии ПЭГС, но при ее меньшем расходе.

Процесс твердения покрытия из ВДК с разработанной гидрофобизирующей добавкой необходимо рассматривать из парадигмы избирательной коалесценции дисперсных фаз, а именно: по мере испарения воды, частицы ВДК сближаются и агломерируют за счет дальнедействующих вандер-ваальсовых взаимодействий, которые при дальнейшем высыхании агрегируют с разрушением адсорбционно-гидратных оболочек дисперсных частиц, и, поскольку испарение этиленгликоля происходит намного позже воды, капли ПЭГС успевают диффундировать в межграничном пространстве на поверхность и там уже коалесцируют с образованием гидрофобной пленки.

На основании вышеописанных рецептурно-технологических принципов сформирована технологическая схема получения ВД-АК объемно-модифицированной гидрофобизирующей эмульсией полиэтилгидросилоксана (рис. 12).



**Рис. 12** – Технологическая схема получения ВД-АК объемно-модифицированной гидрофобизирующей эмульсией ПЭГС:

26 расходный бункер ПВС (1), аэро-сила (10), пигмента с наполнителем (26); расходная емкость с водой (3), глутаровым альдегидом (5), ПЭГС (12), ЭГ (21), акриловой дисперсией (27), водой и добавками (28); 8 – реактор для синтеза водного раствора ПВС (8), для получения ВД-АК (22); 14 – реактор-смеситель для загущения ПЭГС; 2, 11, 23 – весовой дозатор; 4, 6, 7, 13, 16, 19, 20, 24, 25, 29 – счетчик-дозатор жидкости с насосом; 9, 18 – термостат; 17 – смеситель; 30 – тарирование продукции

Таким образом, разработан состав и технология получения водной эмульсии полиэтилгидросилоксана, выполняющей роль объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки, для повышения водоотталкивающих свойств покрытия из ВД ЛКМ на акриловой основе. Эмульсия включает: дисперсную фазу – наполненный полиэтилгидросилоксан – 60,43 масс.%; дисперсионную среду – дистиллированная вода – 34,73 масс.%; эмульгатор дисперсной фазы – поливиниловый спирт – 4,74 масс.%; модификатор ПВС – глутаровый альдегид – 0,10 масс.%; коалесцент – этиленгликоль 15 масс.% от массы эмульсии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Итоги выполненного исследования.** Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено решение научной задачи по повышению гидрофобности покрытий из ВДК на акриловой основе путем использования модифицированной коллоидно-устойчивой водной эмульсии смолы ПЭГС как объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки в составе краски. Предложен механизм структурообразования гидрофобного лакокрасочного покрытия из ВДК, модифицированной водной эмульсией ПЭГС, на капиллярно-пористой поверхности строительного материала, на примере древесины различной породы.

Разработан способ получения гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана для модифицирования водно-дисперсионной краски, заключающийся в следующей последовательности и параметрах высокоскоростного эмульгирования: предварительное получение водного раствора поливинилового спирта (ПВС) (смешивание:  $\vartheta=300$  об/мин,  $t=65-70$  °С,  $\tau=40$  мин) и

его модифицирование глутаровым альдегидом ( $\vartheta=300$  об/мин,  $t=20-24$  °С,  $\tau=5$  мин); смешивание под вакуумом высокодисперсной нанокремнеземной добавки (аэросила) с полиэтилгидросилоксановой смолой для ее загущения ( $p=300-350$  мм рт. ст.,  $\vartheta=1500$  об/мин,  $t=110$  °С,  $\tau=20$  мин); смешивание наполненного ПЭГС модифицированным водным раствором поливинилового спирта (эмульгирование:  $\vartheta=10$  тыс. об/мин,  $t=25$  °С,  $\tau=70-80$  мин); добавление в остывшую эмульсию коалесцента – этиленгликоля ( $\vartheta=300$  об/мин,  $t=20-24$  °С,  $\tau=5$  мин).

Определены условия получения эмульгатора гидрофобизирующей полиэтилгидросилоксановой смолы, основанные на принципе ацеталирования поливинилового спирта, заключающемся во введении на стадии его растворения в воде диальдегидов в низких (для сшивки ПВС) концентрациях. Показано, что за счет пространственных факторов (кратность цепи) и взаимодействия с гидроксильными группами ПВС, без аморфизации последнего, глутаровый альдегид улучшает эмульгирующую способность ПВС при введении в количестве 0,2–0,3 масс.%. В результате угол смачивания покрытия (водой), образованного эмульсией ПЭГС, достигает  $102^\circ$ .

Предложен критерий выбора температурного режима эмульгирования методом инверсии фаз полиэтилгидросилоксана, содержащего флокулированный в матрице аэросил, находящийся в виде устойчивого кластера за счет адгезивно-когезионных взаимодействий матрицы и наполнителя, имеющих химическое родство (Si). Критерий выбора обоснован оценкой критической концентрации ПЭГС, определяемой по средствам дифференцирования уравнения эмпирической зависимости пластической вязкости от температуры и концентрации аэросила. Уменьшение температуры эмульгирования ниже расчетной по этому показателю при заданной концентрации аэросила позволяет получать монодисперсные однородные и стабильные микроэмульсии ПЭГС с использованием в качестве эмульгатора модифицированного водорастворимого полимера – поливинилового спирта. Это позволяет для каждой концентрации определять границу температур, ниже которой аэросил проявляет седиментационную устойчивость в среде ПЭГС.

Проведена адаптация метода инверсии фаз для получения гидрофобизирующей водной эмульсии на основе полиэтилгидросилоксана, заключающаяся в предварительном загущении ПЭГС наноразмерным кремнеземным наполнителем (аэросилом). Установленная критическая концентрация аэросила (0,5 масс.%) в составе наполненного ПЭГС, позволяет провести инверсию фаз, а снижение температурного режима эмульгирования с 45 до 25 °С обеспечивает стабильность дисперсной фазы эмульсии ПЭГС без отделения и выпадения нанокремнезема в осадок, с сохранением однородной структуры и уменьшением размера капли до 1 мкм за счет синергизиса межфазного слоя.

Разработаны состав и технология получения водной эмульсии полиэтилгидросилоксана, выполняющей роль объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки для повышения водоотталкивающих свойств покрытия из водно-дисперсионного лакокрасочного материала на акриловой основе.

Эмульсия включает: дисперсную фазу – наполненный полиэтилгидросилоксан – 60,43 масс.%; дисперсионную среду – дистиллированная вода – 34,73 масс.%; эмульгатор дисперсной фазы – поливиниловый спирт – 4,74 масс.%; модификатор ПВС – глутаровый альдегид – 0,10 масс.%; коалесцент – этиленгликоль 15 масс.% от массы эмульсии.

Предложена модель структурообразования лакокрасочного покрытия гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС как объемно-модифицирующей добавки ВДК на акриловой основе, заключающаяся в многоэтапном преобразовании полифункционального компонента разработанной гидрофобизирующей добавки с формированием гидрофобной пленки с развитой структурой: при нанесении модифицированной ВДК на поверхность капиллярно-пористого материала происходит испарение воды, сопровождающееся сближением и диффундированием частиц акрилового сополимера; медленное испарение этиленгликоля, сопровождающееся диффундированием капель ПЭГС в межчастичном пространстве лакокрасочного слоя; последующая избирательная коалесценция дисперсной фазы на поверхности полимерного слоя с образованием гидрофобной пленки. Таким образом, путем введения в состав акриловой ВДК (ОКП 70–80 %) гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС в диапазоне 5–5,5 масс.% совместно с дополнительным введением полифункционального компонента этиленгликоля (4,5–5,5 масс.%) позволяет получить гидрофобное покрытие со значением угла смачивания вплоть до 100°.

Теоретические положения диссертационной работы, результаты экспериментальных исследований могут быть *рекомендованы* для внедрения на предприятиях лакокрасочной промышленности при производстве водных дисперсий; при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Химия».

*Перспективы дальнейших исследований* целесообразно рассматривать в направлении: расширения спектра сырьевой базы высокодисперсных материалов для стабилизации полиэтилгидросилоксановой смолы; изучения влияния эмульсии ПЭГС на гидрофобные свойства других материалов лакокрасочной промышленности.

## **СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ**

*В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международных реферативных базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ*

1. *Баскакова, М.В. (Никулина, М.В.)* Оценка коллоидно-химических свойств полиэтилгидросилоксана различных производителей как компонента эмульсий / М.В. Баскакова, В.В. Строкова, А.Ю. Рязанова, П.С. Баскаков // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 78. – № 6. – С. 92–98. – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-78-6-92. (К2, ИФ – 0,454).

2. *Никулина, М.В.* Гидрофобизация водно-дисперсионного лакокрасочного материала эмульсией полиэтилгидросилоксана / М.В. Никулина, А.Ю. Рязанова, В.В. Строкова, П.С. Баскаков, А.В. Абзалилова, Е.Н. Губарева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2024. – № 4. – С. 451–456. – DOI: 10.15372/KhUR2024575. (CA(core), RSCI, K1, УБС 3, WoS(ESCI) Q4).

3. *Строкова, В.В.* Модификация кремнийорганических эмульсий для создания гидрофобных поверхностей и снижения пылеоседания / В.В. Строкова, **М.В. Никулина**, Э.М. Ишмухаметов, А.Ю. Есина, П.С. Баскаков, М.А. Степаненко, И.Ю. Маркова, А.В. Абзалилова, И.Г. Рыльцова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. 31. – № 3. – С. 348–354. – DOI: 10.15372/ChemUR2023475. (*CA(core)*, *RSCI*, *KI*, *УВС 3*, *WoS(ESCI) Q4*).

4. *Строкова, В.В.* Анализ способов получения алкидной эмульсии на водной основе / В.В. Строкова, Э.М. Ишмухаметов, А.Ю. Есина, М.А. Степаненко, И.Ю. Маркова, П.С. Баскаков, А.А. Голец, **М.В. Никулина**, Н.А. Шаповалов // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 7. – С. 43–48. – DOI: 10.55421/1998-7072\_2022\_25\_7\_43. (*ИФ – 0,242*).

5. *Строкова, В.В.* Оценка влияния эмульгатора на свойства алкидной эмульсии на водной основе / В.В. Строкова, Э.М. Ишмухаметов, А.Ю. Есина, М.А. Степаненко, И.Ю. Маркова, **М.В. Никулина** // Chemical Bulletin. – 2022. – Т. 5. – № 3. – С. 39–48. (*CA(pt)*).

#### **В издании, индексируемом в базе данных Scopus**

6. *Stroková, V.V.* Influence of a hydrophobic emulsion on the surface properties of coatings of water-dispersion acrylic paint / V.V. Stroková, **M.V. Nikulina**, P.S. Baskakov, A.V. Abzalilova, A.Yu. Esina // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1040. – P. 165–171. (*Scopus Q3*).

#### **В сборниках трудов конференций и иных изданиях**

7. *Никулина, М.В.* Сравнение гидрофобизирующей способности полисилоксанов с различной структурой водного раствора / М.В. Никулина // Вестник науки. – 2023. – Т. 4. – № 12(69). – С. 1180–1185.

8. *Никулина, М.В.* Проблемы гидрофобизации в отделочных материалах / М.В. Никулина, Э.М. Ишмухаметов, А.В. Абзалилова, П.С. Баскаков, А.И. Голикова // Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых: сб. докладов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2020. – С. 1502–1506.

9. *Ишмухаметов, Э.М.* К вопросу использования полимерных связующих для консолидации пылеватых частиц глинистых пород / Э.М. Ишмухаметов, А.В. Абзалилова, **М.В. Никулина**, П.С. Баскаков // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения–2020): сб. материалов Российской конф. с междунар. участием. – Сыктывкар: Изд-во ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 2020. – С. 276–277.

10. *Никулина, М.В.* Опыт применения различных эмульсий для модификации цементных и цементно-известковых систем / М.В. Никулина, А.И. Голикова, С.В. Неровная, А.В. Абзалилова // Образование. Наука. Производство: материалы XII Междунар. молодежного форума. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2020. – С. 468–472.

11. *Есина, А.Ю.* Основные способы получения поливинилового спирта / А.Ю. Есина, **М.В. Никулина**, Л.Н. Боцман // Инженерные задачи: проблемы и пути решения: сб. материалов V Всерос. (национальной) науч.-практ. конф. Высшей инженерной школы САФУ. – Архангельск: Изд-во САФУ, 2019. – С. 40–42.

12. *Никулина, М.В.* Проблемы применения существующих на рынке защитных покрытий для строительных материалов / М.В. Никулина, Э.М. Ишмухаметов, А.Ю. Есина // Природоподобные технологии строительных композитов для защиты среды обитания человека: сб. материалов II Междунар.

онлайн-конгресса, посвящ. 30-летию кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. – С. 592–596.

13. *Костылева, О.А.* Сравнение свойств и косвенная оценка эффективности противокоррозионных цинксодержащих пигментов, используемых в ЛКМ / *О.А. Костылева, М.В. Никулина* // Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова: сб. докладов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – С. 378–381.

14. *Никулина, М.В.* Разработка способов модификации пигментов на основе отходов гидродобычи руд / *М.В. Никулина, К.П. Мальцева* // Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова: сб. докладов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – С. 617–620.

15. *Нелюбова, В.В.* Разработка способа модификации пигментов / *В.В. Нелюбова, М.В. Никулина* // Научно-технологические инновации: сб. трудов Юбилейной Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (XXI научные чтения). – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – Т. 3. – С. 264–266.

16. *Никулина, М.В.* Методы определения щелочестойкости пигментов для строительных материалов / *М.В. Никулина, Е.Ю. Индина* // Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвящ. 160-летию со дня рождения В.Г. Шухова сб. докладов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. – С. 225–227.

**БАСКАКОВА МАРИЯ ВИКТОРОВНА**

**РАЗРАБОТКА И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИЭТИЛГИДРОСИЛОКСАНА  
КАК ГИДРОФОБИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ  
ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО МАТЕРИАЛА**

1.4.10. Коллоидная химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

---

Подписано в печать 15.10.2024. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,34.  
Тираж 100 экз. Заказ № 138

Отпечатано в Белгородском государственном  
технологическом университете им. В.Г. Шухова  
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46